

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月6日 (06.05.2004)

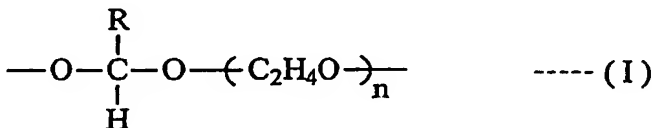
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/038506 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/039 東京都文京区本駒込2丁目28番8号文京グリーンコートセンターオフィス9階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013233
- (22) 国際出願日: 2003年10月16日 (16.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-308089
2002年10月23日 (23.10.2002) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西脇 良典 (NISHI-WAKI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン株式会社内 Shizuoka (JP). 牧井 利道 (MAKII, Toshimichi) [JP/JP]; 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 鐘尾 宏紀, 外 (KANAOKI, Hiroki et al.); 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル2階 むつみ国際特許事務所 千代田オフィス Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (中国, 韓国, オーストリア, ベルギー, ブルガリア, スイス, キプロス, チェッコ, ドイツ, デンマーク, エストニア, スペイン, フィンランド, フランス, 英国, ギリシャ, ハンガリー, アイルランド, イタリア, ルクセンブルグ, モナコ, オランダ, ポルトガル, ルーマニア, スウェーデン, スロヴェニア, スロヴァキア, トルコについてのみ): クラリアントインターナショナルリミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH-4132 ムッテンツ 1 ロートハウスシュトラッセ 61 Muttensz (CH).
- (71) 出願人 (日本についてのみ): クラリアントジャパン株式会社 (CLARIANT(JAPAN)K.K.) [JP/JP]; 〒113-8662
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物



(57) Abstract: A chemically amplified positive photosensitive resin composition capable of forming thick or extra thick resist patterns, which comprises (A) an alkali-soluble novolac resin, (B) an alkali-soluble acrylic resin, (C) an acetal compound, and (D) an acid generator and which are suitable for the formation of thick resist patterns necessary to the formation of magnetic

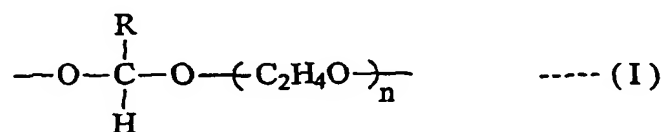
poles of magnetic heads or bumps. The acetal compound is preferably a polycondensate comprising repeating units represented by the general formula (I) (wherein R is saturated alkyl having 1 to 20 carbon atoms; and n is an integer of 1 to 10).

[続葉有]



(57) 要約:

厚膜並びに超厚膜対応化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物であって、
(A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂、(B) アルカリ可溶性アクリル系樹脂、(C) アセタール化合物および(D) 酸発生剤を含有する、磁気ヘッドの磁極やパンプの形成など厚膜レジストパターンの形成に適した化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。アセタール化合物としては、下記一般式(I)で表される構成単位(式中、Rは炭素数1～20の飽和アルキル基を表し、nは1～10の整数を表す。)を繰り返し単位として有する重縮合物が好ましい。



明 細 書

化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、ポジ型感光性樹脂組成物、さらに詳細には半導体デバイス、フラットパネルディスプレイ（FPD）、回路基板、磁気ヘッド等の製造、特に磁気ヘッドの磁極の形成や大規模集積回路（LSI）の接続用端子として用いられるバンプと呼ばれる突起電極形成の際などにおいて好適
10 に用いられる厚膜および超厚膜対応化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

LSIなどの半導体集積回路や、FPDの表示面の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィー技術が用いられている。フォトリソグラフィー技術においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジド化合物を含有する組成物が広く用いられている。この組成物は、例えば「ノボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、特公昭54-23570号公報、特公昭56-30850号公報、特開昭55-73045号公報、特開昭61-205933号公報など多くの文献に種々の組成の
20
25 ものが記載されている。これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物は、これまでノボラック樹脂および感光剤の両面から研究

開発が行われてきた。

一方、磁気ヘッドやバンプなどの厚膜プロセスを必要とする分野では、高アスペクト比のレジストパターンを壁面垂直性よく形成することが必要とされている。しかし、上記従来のフォトリジストでは、膜厚が厚くなることによる膜の光透過性の問題等から、解像性や感度が十分に保てなかつたり、所望のレジストパターンが得られないなどの問題がありその改善が求められている。

これまで厚膜のレジストパターンを形成することができるドライフィルムシステムの感光性樹脂組成物として、ノボラック樹脂、主鎖中に繰り返しアセタール部分を有し、該アセタール部分のアルコール成分の各 α -炭素原子が脂肪族であるアセタール化合物、および酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物（特開昭53-133429号公報）、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性樹脂、アセタール化合物、酸発生剤および更にアルキルアクリレートなど特定の添加成分を加えたもの（特開昭57-37349号公報）、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性樹脂、アセタール化合物および酸発生剤からなる感光性樹脂組成物（特開昭58-114031号公報）が知られている。また、アセタール化合物と酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物として、3種の異なるフェノール類を含むノボラック樹脂、アセタール化合物および酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物（特開昭62-124556号公報）、アセタール結合を分子内に有するノボラック樹脂および酸発生剤を含有する感光性組成物（特開昭62-215947号公報）、ノボラック樹脂、アセタール化合物（クロルベンズアルデヒド-ジフェノキシエチルアセタール）および酸発生剤（2-アルコキシフェニル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン）を含有するフォトリジスト（特開平4-182650号公報）も知られている。さらに、バンプの形成に適した20 μ m以

上の超厚膜レジスト対応感光性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する重合体、ポリビニル低級アルキルエーテルおよび酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物（特開 2001-281863 号公報）、磁気ヘッドの製造に適した 3 μm 以上の厚膜レジスト対応感光性樹脂組成物として、
5 全フェノール性水酸基の水素原子の一部が、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換されているアルカリ可溶性ノボラック樹脂と酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物（特開 2001-312060 号公報）も提示されている。しかしながら、例えば膜厚 20~100 μm の超厚膜に対応するためには、高アスペクト比で且つ微細な矩形状パターンを形成するための高解像性はもとより、良好なパターンの再現性、
10 さらには、得られたパターンの耐熱性の向上、また製造コストの面から、製造時のスループット（単位時間当たりの収量）の向上も求められている状況下、さらなる改善が望まれているのが現状である。

上記のような状況に鑑み、本発明は、厚膜および超厚膜プロセス対応
15 化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物において、高感度で高残膜性を有し、更に塗布性にも優れ、高解像度で且つ良好なパターンを形成することができ、得られたパターンの耐熱性にも優れた化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

本発明はまた、半導体実装技術における電解金、銅、ニッケル或いは
20 半田メッキ工程において使用される上記化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、例えば 5 μm 厚を超えるような厚膜プロセス或いは 20 μm をを超えるような超厚膜プロセスにも使用される化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶
25

性ノボラック樹脂、アセタール化合物および放射線の照射により酸を発生する化合物（酸発生剤）を含有する特定の感光性樹脂組成物を用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明に至ったものである。

- 5 すなわち、本発明は、（A）アルカリ可溶性ノボラック樹脂、（B）アルカリ可溶性アクリル系樹脂、（C）アセタール化合物、および（D）酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物に関する。

10 発明の詳細な説明

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

- 本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂（A）としては、従来公知の、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤とを含有する感光性樹脂組成物において用いられているアルカリ可溶性ノボラック樹脂であれば何れのも
15 のでもよく、特に限定されるものではない。本発明において好ましく用いることができるノボラック樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することによって得られる。

- 20 該ノボラック樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,
25 3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレ

ンビス p-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルジン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。これらの中でも、m-クレゾールと p-クレゾールとの2種を同時に用いるなど、2種以上のフェノール化合物を組み合わせる場合、より好ましい結果が得られることが多い。

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物で用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で5,000～100,000が好ましく、より好ましくは、ポリスチレン換算で5,000～50,000である。

一方、本発明において用いられるアルカリ可溶性アクリル系樹脂(B)としては、(B-1)アルカリ可溶性のポリアクリル酸エステル、(B-2)アルカリ可溶性のポリメタクリル酸エステル、および(B-3)少なくとも一種のアクリル酸エステルと少なくとも一種のメタクリル酸エステルとを構成単位として含むアルカリ可溶性のポリ(アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル)を挙げることができる。これらのアクリル系樹脂は単独でまたは二種以上を併用することができる。本発明にお

いては、アルカリ可溶性アクリル系樹脂（B）は、アルカリ可溶性ノボ
ラック樹脂（A）100重量部に対し、通常2～200重量部、好まし
くは10～50重量部の量で用いられる。

これらアクリル系樹脂は、樹脂をアルカリ可溶性とするため単量体成
分として有機酸単量体、ヒドロキシ基を側鎖に有するアクリル酸エステ
ルあるいはメタクリル酸エステルを共重合成分として含むものが好まし
いが、樹脂にアルカリ可溶性を付与する共重合体成分が前記有機酸単量
体あるいはヒドロキシ基を側鎖に有するアクリル酸エステルあるいはメ
タクリル酸エステルに限られるものではない。

これらアルカリ可溶性のポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸
エステル、ポリ（アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル）を構成
する単量体成分としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、
有機酸単量体およびその他の共重合性単量体が挙げられる。これら重合
体を構成する単量体成分の内、アクリル酸エステル、メタクリル酸エス
テル、有機酸単量体の例としては、下記のものが好ましいものとして挙
げられる。

アクリル酸エステル：

メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレー
ト、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、イソプロピ
ルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、
シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-クロルエチ
ルアクリレート、メチル- α -クロルアクリレート、フェニル- α -ブ
ロモアクリレートなど

メタクリル酸エステル：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタク
リレート、*n*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、

イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、1-フェニルエチルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、ジフェニルメチルメタクリレート、ペンタクロルフエニルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなど

有機酸単量体：

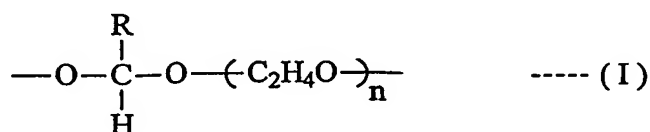
10 アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸などのジカルボン酸およびこれらジカルボン酸の無水物、2-アクリロイルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレートなど

15 なお、その他の共重合性単量体としては、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、スチレンおよびスチレン誘導体、例えば、4-フルオロスチレン、2, 5-ジフルオロスチレン、2, 4-ジフルオロスチレン、*p*-イソプロピルスチレン、*o*-クロルスチレン、4-アセチルスチレン、4-ベンゾイルスチレン、4-ブロモスチレン、4-ブトキシカルボニルスチレン、4-ブトキシメチルスチレン、4-ブチルスチレン、4-エチルスチレン、4-ヘキシルスチレン、4-メトキシスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、2, 4, 5-トリメチルスチレン、4-フェニルスチレン、4-プロポキシスチレンなど、アクリロニトリル、(メタ)アクリル
20 アミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。
25 その他の共重合性単量体としては、スチレンおよびスチレン誘導体が好

ましいものである。これらその他の共重合性単量体は、必要に応じて用いられればよく、その量もアクリル系樹脂が本発明の目的を達成しうる範囲内の量で用いられる。

本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物で用いられるアルカリ可溶性アクリル系樹脂として好ましいものは、(メタ)アクリル酸由来の構成単位および／またはヒドロキシアルキルメタアクリレート由来の構成単位とアルキルメタクリレート由来の構成単位と必要に応じ更にスチレン由来の構成単位とを含んでいる共重合体、より好ましくは(メタ)アクリル酸またはヒドロキシエチルメタアクリレート由来の構成単位とメチルメタアクリレート由来の構成単位とn-ブチルアクリレート由来の構成単位を含み、必要に応じ更にスチレン由来の構成単位を含む共重合体である。また本発明のアクリル系樹脂の好ましいポリスチレン換算重量平均分子量範囲は、2,000～200,000、更に好ましくは20,000～100,000である。

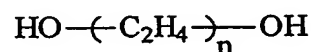
本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物で用いられるアセタール化合物(C)は、例えば先に先行技術文献として挙げた特許文献などに記載されるアセタール化合物を含めアセタール化合物である限り特に限定されるものではないが、下記一般式(I)で表される構成単位を分子内に有するアセタール化合物が好ましいものである。この一般式(I)で表される構成単位を分子内に有するアセタール化合物は、ポリスチレン換算重量平均分子量範囲が、100～100,000であるものが好ましく、200～5,000であるものがより好ましい。



上記式(I)中、Rは炭素数1～20のアルキル基であり、好ましく

は炭素数 3 ～ 10 の飽和アルキル基である。より好ましいアルキル基の例を具体的に挙げると、イソプロピル基、tert-ブチル基、1-メチルプロピル基、1-エチルプロピル基である。また n は 1 ～ 10 であり、好ましくは 2 ～ 4 である。

- 5 上記一般式 (I) で表されるアセタール化合物としては、例えば、アルデヒド: $RCHO$ 、ジアルコール: $RCH(OH)_2$ またはアセタール: $RCH(OR^1)_2$ (式中 R は上記定義したものを表し、 R^1 はアルキル基を表す。) と、式:



- 10 (式中、n は上記定義したものを表す。)

で表されるエチレングリコールまたはポリエチレングリコールを反応させることにより得られる、上記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有する重縮合生成物が代表的なものとして挙げられる。

- 15 本発明においては、アセタール化合物 (C) は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂 (A) 100 重量部に対し、通常 5 ～ 50 重量部、好ましくは 20 ～ 30 重量部の量で用いられる。

- 20 本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物において用いられる酸発生剤 (D) である放射線の照射により酸を発生する化合物は、放射線の照射により酸を発生する化合物であればどのようなものでもよい。このような酸発生剤としては、従来化学増幅型レジストにおいて酸発生剤として用いられているものが代表的なものとして挙げられる。このような酸発生剤としては、オニウム塩では、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が、ハロゲン含有化合物では、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等 (ハロメチルトリアジン誘導体等) が、ジアゾケトン
- 25

化合物では、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等が、スルホン化合物では、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホン等が、スルホン酸化合物では、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリー
5 ルスルホン酸エステル、イミノスルホナート等が、ナフタルイミド化合物では、N-(トリフルオロメチルスルフォニルオキシ)-1, 8-ナフタルイミド、N-(p-トルエンスルフォニルオキシ)-1, 8-ナフタルイミド、N-(メチルスルフォニルオキシ)-1, 8-ナフタルイミド、N-(カンファスルフォニルオキシ)-1, 8-ナフタルイミ
10 ド等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上混合して使用することができる。本発明においては、酸発生剤(D)は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂100重量部に対し、通常0.05~10重量部、好ましくは0.5~3.0重量部の量で用いられる。

本発明において用いられる酸発生剤として特に好ましいものとしては、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4, 6-
15 ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジンに代表されるトリアジン系、5-メチルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン-2-メチルフェニルアセトニトリルに代表されるシアノ系あるいはN-(トリフルオロメチルスルフォニルオキシ)-1, 8-ナフタル
20 イミドに代表されるイミド系の酸発生剤である。

本発明のアルカリ可溶性ノボラック樹脂、アルカリ可溶性アクリル系樹脂、アセタール化合物、酸発生剤を溶解させる溶剤としては、エチレ
ングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエー
テル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリ
25 コールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテ

ート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリ
コールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエー
テル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレ
ングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール
5 モノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸
エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチル
ケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N, N-ジ
メチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、γ-ブチロ
ラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単
10 独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ染料、接着助剤および界
面活性剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオ
レット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤
の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロ
15 キシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、t-ブチルノボラック、エ
ポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例として
は、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、す
なわちポリプロピレングリコール、またはポリオキシエチレンラウリル
エーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友ス
20 リーエム社製）、メガファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、
スルフロン（商品名、旭ガラス社製）、または有機シロキサン界面活性剤、
例えばK P 3 4 1（商品名、信越化学工業社製）がある。

ところで、半導体実装技術での接合方式は、ワイヤを用いてチップと
外部回路を接合するワイヤボンディング方式と bumps（金属突起）を用
いてチップと外部回路を接合するTAB（Tape Automated
25 Bonding）方式、FC（Flip Chip）方式がある。

5 バンプ形成技術は、TAB方式、FC方式の両方に使用され、バンプ形成はチップ側の電極もしくは、基板側の電極どちらかに行なわれることになる。バンプの形成は、通常次のような方法により行われる。すなわち、LSI素子が加工されたシリコンウェハーなどの上に、導電層となるバリアメタルを積層し、感光性樹脂組成物、いわゆるレジストを塗布してフォトリソ膜を形成する。次いで、バンプを形成する部分が開口するように、マスクを介して露光したのち現像して、パターンを形成する。その後、このパターンを鋳型として、電解メッキにより金や銅等の電極材料を析出させる。次いで、樹脂部分を剥離したのち、バリアメタルをエッチングにより除去する。その後、ウェハーからチップが方形に切り出されて、TAB等のパッケージングやフリップチップ等の実装工程に移っていく。

15 このように、バンプ形成においては、感光性樹脂組成物によりパターン状にレジストが形成されるが、本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、これらのバンプ製造工程、例えば金バンプ製造工程におけるシアン、もしくは非シアン電解金メッキ工程でのレジストとして好適に用いられる。したがって、本発明は、半導体実装技術の金バンプ製造工程におけるシアン、もしくは非シアン電解金メッキ工程で用いられることを特徴とする化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。

20 また、LSI素子、LCD（液晶表示装置）などのFDP、回路基板などの形成においては、バンプの形成の他、配線などもメッキにより形成される。このとき、バンプ並びに配線などには上記電解金メッキの他、銅、ニッケル、半田その他の金属もメッキ材料として用いられる。そして、本発明の化学増幅型ポジ型感光性樹脂組成物は、バンプ形成時のメッキあるいは配線形成時のメッキ工程において、このような銅、ニッケル、半田などによるメッキを形成する工程におけるレジストとしても好

25

ましく用いることができる。したがって、本発明は、銅、ニッケルまたは半田メッキ工程で用いられることをも特徴とする化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物に関する。

さらに、これらメッキは単層のみならず同一のレジストパターンを利用して二層以上の多層メッキ層が連続して施されることも広く行われている。本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、上記電解金メッキ工程および銅、ニッケルまたは半田メッキ工程が、連続で行われるメッキ工程、すなわち多層メッキ工程で用いられることをも特徴とするものである。なお、多層メッキにおける金メッキ工程あるいは銅、ニッケル、半田メッキ工程の実施の順序は任意であってよい。

また、本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、磁気ヘッドなどの形成の際のメッキレジストとしても好適に用いることができる。

このように、本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、まず、必要に応じアルミニウム、銅、銀、金、パラジウムや、これらの2種以上の合金などの導電材料により導電層が形成された基板などの基体上に塗布され、プリベークされ、例えば厚膜あるいは超厚膜のフォトレジスト層とされる。基体としては、前記したシリコン基板の他、チタンナイトライド (TiN)、ニッケル、パーマロイ (鉄、ニッケルなどの合金) 基板、更にはソーダガラス、石英ガラス、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、シリコン、ゲルマニウム、ガリウムヒ素、ガリウムリン基板などが挙げられる。次いでマスクを介してパターン露光され、更にアルカリ現像液を用いて現像処理された後、必要に応じリンス処理、露光後ベーク (PEB) などが行われる。これにより、高解像度を有し、形状の良好な厚膜あるいは超厚膜のポジレジストパターンが形成され、特に磁気ヘッドの磁極形成やバンプの形成などの際の厚膜あるいは超厚膜メッキレジストとして

好適に用いられる。なお、回路基板のメッキレジスト、その他従来ポジ型感光性樹脂組成物が用いられている他の用途においても、本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、好適に使用が可能であることは勿論である。また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は高感度で、現像後の残膜率も高く、スカムの発生もない優れた特性を有している。

上記本発明の感光性樹脂組成物塗膜を形成する方法としては、スピンコート法、ロールコート法、ランドコート法、スプレーコート法、流延塗布法、浸漬塗布法など従来感光性樹脂組成物を塗布する際に使用されている任意の方法を用いることができる。また、必要であれば、スクリーン印刷などの方法により塗膜が形成されてもよい。露光に用いられる放射線としては、例えば g 線、i 線などの紫外線、KrF エキシマレーザーあるいは ArF エキシマレーザー光などの遠紫外線、X 線、電子線などが挙げられる。更に、現像法としては、パドル現像法、浸漬現像法、揺動浸漬現像法など従来フォトレジストの現像の際用いられている方法によればよい。また現像剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウムなどの無機アルカリ、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、トリエチルアミンなどの有機アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アミンなどが挙げられる。

本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、フォトレジストの膜厚、露光光源、使用現像剤などにより露光条件を含め最適処理条件は異なるが、例えば、露光光源として後述の実施例で用いられている三菱オスラム社製、HBO1000W/D 水銀ランプを用いて、20 μ m 以上の超厚膜フォトレジストを露光、処理する場合、通常、露光量は 100 ~ 500 mJ / cm² · sec 程度であり、また現像時間は、現像剤として通常使用される有機または無機アルカリ水溶液を用い、現像をディップま

たはパドル法で行なう場合、60～900秒程度である。

また、本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、被処理基体上に直接塗布するのではなく、剥離性のプラスチックフィルム上に先ず塗布し、ベークして、一旦仮支持体であるプラスチックフィルム上にフォト
5 レジスト膜を形成し、このフォトレジスト膜を基板などの被処理基体に接着して用いる、所謂ドライフィルムとしての利用も可能である。

なお、上記メッキ工程で用いられるメッキ液、メッキ方法などは、従来知られた何れのもの、あるいは方法であってよい。

10 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の例においては、重量平均分子量はいずれもスチレン換算値である。

実施例 1

15 重量平均分子量が7,000のノボラック樹脂（m-クレゾール40%、p-クレゾール60%）100重量部、重量平均分子量が30,000のメタクリル酸、メチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレートの三元共重合体（モル比は20/50/30）15重量部、トリエチレングリコールと2-エチルブタン-1,1-ジオールの縮合重合により得られる重量平均分子量が1,000の重合体30重量部、および
20 酸発生剤として2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジン0.6重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部に溶解し、攪拌した後、1.2μmのフィルターでろ過して、本発明の
25 感光性樹脂組成物を調製した。この組成物を6インチシリコンウエハー上に回転塗布し、120℃、5分間ホットプレートにてベーク後、25

μm 厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にズース・マイクロテック社製露光機 (MA-200/ML) にて、三菱オスラム社製、HBO 1000W/D 水銀ランプ (405 nm における照度、 $25\text{ mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) を使用してホール径とウォール幅が $5 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$: $5 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ となった種々の線幅がそろったテストパターンを 10 秒間 ($250\text{ mJ}/\text{cm}^2$) 露光し、クラリアントジャパン株式会社製、AZ 303N (KOH の 4.8 重量% 水溶液) を蒸留水にて 9 倍希釈した溶液で 23°C 、480 秒間現像し、良好なレジストパターンを得た。レジスト形状の観察はホール径とウォール幅が $20\text{ }\mu\text{m}$ と $20\text{ }\mu\text{m}$ のパターンを用いて行った。

実施例 2

トリアジン系の酸発生剤に代えて、酸発生剤として 5-メチルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン-2-メチルフェニルアセトニトリルを用いること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

実施例 3

メタクリル酸、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレートの三元共重合体に代えて、重量平均分子量が 30,000 のメタクリル酸、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、スチレンの四元共重合体 (モル比が 20/50/15/15) を用いること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

実施例 4

メタクリル酸、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレートの三元共重合体に代えて、重量平均分子量が 30,000 のヒドロキシエチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレートの三元共重合体 (モル比は 20/50/30) を用いること以外は

実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

実施例 5

ヒドロキシエチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレートの三元共重合体として重量平均分子量が 80,000 の前記三元共重合体（モル比は同じ）を 15 重量部用いること以外は実施例 4 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

比較例 1

重量平均分子量が 7,000 のノボラック樹脂（実施例 1 と同じもの）100 重量部と、2,3,4-トリヒドロキシ-4-ベンゾフェノンの1,2-ナフトキノン-（2）-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物 10 重量部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部に溶解し、調整した感光性樹脂組成物を用いること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

比較例 2

露光を 10 秒行うことに代えて 40 秒とすること以外は比較例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

比較例 3

現像液として、AZ 303N を蒸留水で 9 倍希釈した溶液を用いる代わりに、蒸留水にて 5 倍希釈した溶液を用いること以外は比較例 2 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

表 1

| | 残膜率 (%) | 膜 厚 (μm) | パターン形状 | 備 考 |
|-------|---------|-----------------------|--------|------|
| 実施例 1 | > 98 | 25 | 良好 | 矩形 |
| 実施例 2 | > 98 | 25 | 良好 | 矩形 |
| 実施例 3 | > 98 | 25 | 良好 | 矩形 |
| 実施例 4 | > 98 | 25 | 良好 | 矩形 |
| 実施例 5 | > 98 | 25 | 良好 | 矩形 |
| 比較例 1 | > 98 | 25 | 解像せず | |
| 比較例 2 | > 98 | 25 | 解像せず | |
| 比較例 3 | > 95 | 25 | 不良 | すり鉢型 |

実施例 6

120℃、5分間ホットプレートにてベーク後、25 μm 厚のレジスト膜を得る代わりに、130℃、5分間ホットプレートにてベーク後、100 μm 厚のレジスト膜を得ること以外は実施例1と同様に行い、表2の結果を得た。

実施例 7

酸発生剤として2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス-(トリクロロメチル)-s-トリアジンに代えて、5-メチルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン-2-メチルフェニルアセトニトリルを用いること以外は実施例6と同様に行い、表2の結果を得た。

比較例 4

重量平均分子量が7,000のノボラック樹脂(実施例6と同じもの)100重量部と、2,3,4-トリヒドロキシ-4-ベンゾフェノンの

1, 2-ナフトキノン- (2) -ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物 10 重量部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部に溶解し、調整した感光性樹脂組成物を用いること以外は実施例 6 と同様に行い、表 2 の結果を得た。

5

表 2

| | 残膜率 (%) | 膜 厚 (μm) | パターン形状 | 備 考 |
|-------|------------|--------------------------|--------|--------------|
| 実施例 6 | > 98 | 100 | 良好 | 矩形 (やや樽型) |
| 実施例 7 | > 98 | 100 | 良好 | 矩形 (やや樽型) |
| 比較例 4 | > 95 | 100 | 解像せず | |

実施例 8

重量平均分子量が 7,000 のノボラック樹脂 (m-クレゾール 40%、p-クレゾール 60%) 100 重量部、重量平均分子量が 32,000 のヒドロキシメタアクリレート、メチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレートの三元共重合体 15 重量部 (モル比は 20/50/30)、トリエチレングリコールと 2-エチルブタン-1, 1-ジオールの縮合重合により得られる重量平均分子量が 1,000 の重合体 24 重量部、および酸発生剤として N-(トリフルオロメチルスルフォニルオキシ)-1, 8-ナフタルイミド 0.4 重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部に溶解し、攪拌した後、1.2 μm のフィルターでろ過して、本発明の感光性樹脂組成物を調製した。この組成物をチタン 500 オングストローム、金 2,000 オングストロームの膜を製膜した 6 インチシリコンウェハー上に回転塗布し、12

0℃、5分間ホットプレートにてベーク後、25μm厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にズース・マイクロテック社製露光機（MA-20.0/ML）にて、三菱オスラム社製、HBO1000W/D水銀ランプ（405nmにおける照度、25mJ/cm²・sec）を使用して
5 ホール径とウォール幅が5～50μm：5～50μmとなった種々の線幅がそろったテストパターンを10秒間（250mJ/cm²・sec）露光し、クラリアントジャパン株式会社製、AZ 303Nを蒸留水にて7倍希釈した溶液で23℃、210秒間現像し、良好なレジストパターンを得た。レジスト形状の観察はホール径が20μm、ウォール幅が
10 20μmのホール・パターンにより行なった。得られたウェハを日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ株式会社製、TEMPEREX 401金メッキ液を使用し、42℃にて60分、0.4A/dm²の電流条件で処理した。メッキ処理後にクラリアントジャパン株式会社製、AZ Remover 700で23℃、180秒間処理してレジストパ
15 ターンを剥離し、良好な金メッキパターンを得た。メッキ形状の観察はホール径20μm、ウォール幅20μmのホール・パターンを用いて行なった。結果を表3に示す。

実施例 9

実施例 8 で用いた酸発生剤であるN-（トリフルオロメチルスルホ
20 ニルオキシ）-1，8-ナフタルイミドに代えて、2-[2-（5-メチルフラン-2-イル）エテニル]-4，6-ビス-（トリクロロエチル）-s-トリアジンを用いること以外は実施例 8 と同様に行い、表 3 の結果を得た。

実施例 10

25 実施例 8 で用いた酸発生剤であるN-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-1，8-ナフタルイミドに代えて、5-メチルスルホニ

ルオキシイミノー5H-チオフェン-2-イリデン-メチルフェニルアセトニトリルを用いること以外は実施例8と同様に行い、表3の結果を得た。

実施例 1 1

5 ヒドロキシメタアクリレート、メチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレートの三元共重合体に代えて、重量平均分子量が30,000のヒドロキシメタアクリレート、メチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレート、スチレンの四元共重合体（モル比20/50/15/15）を用いること以外は実施例8と同様に行い、表3の結果を得た。

10 実施例 1 2

 日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ株式会社製、TEMPEREX 401 金メッキ液を使用し、42℃にて60分、0.4 A/dm²の電流条件で処理する代わりに、日本エレクトロプレイティング・エンジニアーズ株式会社製、MICROFABA u660 金メッキ
15 液を使用し、60℃にて40分、0.8 A/dm²の電流条件で処理すること以外は実施例8と同様に行い、表3の結果を得た。

比較例 6

 重量平均分子量が7,000のノボラック樹脂（実施例8と同じもの）100重量部と、2,3,4-トリヒドロキシ-4-ベンゾフェノンの
20 1,2-ナフトキノン-（2）-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物を10重量部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部に溶解し調整した感光性樹脂組成物を用いること以外は実施例8と同様に行い、表3の結果を得た。

比較例 7

25 ズース・マイクロテック社製露光機（MA-200/ML）にてテストパターンを10秒間露光する代わりに、40秒露光すること以外は比

較例 6 と同様に行い、表 3 の結果を得た。

比較例 8

クラリアントジャパン株式会社製、A Z 303 N を蒸留水にて 5 倍希釈した溶液を用いる代わりに、蒸留水にて 8 倍希釈した溶液を用いること以外は比較例 7 と同様に行い、表 3 の結果を得た。

表 3

| | 残膜率 (%) | 感度 | パターン 形状 | メッキ 形状 | クラック・し み込み等* | 備考 |
|--------|------------|------------------------|------------|-----------|-----------------|----------|
| 実施例 8 | > 98 | 250mJ/cm ² | 良好 | 良好 | なし | 矩形 |
| 実施例 9 | > 98 | 250mJ/cm ² | 良好 | 良好 | なし | 矩形 |
| 実施例 10 | > 98 | 250mJ/cm ² | 良好 | 良好 | なし | 矩形 |
| 実施例 11 | > 98 | 250mJ/cm ² | 良好 | 良好 | なし | 矩形 |
| 実施例 12 | > 98 | 250mJ/cm ² | 良好 | 良好 | なし | 矩形 |
| 比較例 6 | > 98 | 開口せず | 開口せず | - | - | |
| 比較例 7 | > 98 | 開口せず | 開口せず | - | - | |
| 比較例 8 | > 95 | 1000mJ/cm ² | 良好 | 樽形 | なし | すり鉢 型 |

* クラック・しみ込み等は、断面 SEM 観察にて形状確認によりその有無を判定した。

実施例 13

120℃、5 分間ホットプレートにてベーク後、25 μm 厚のレジスト膜を得るかわりに、130℃、5 分間ホットプレートにてベーク後、65 μm 厚のレジスト膜を得ること以外は実施例 1 と同様に行い、表 4 の結果を得た。

実施例 14

酸発生剤としてN-(トリフルオロメチルスルフォニルオキシ)-1,8-ナフタルイミドに代えて、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス-(トリクロロエチル)-s-トリアジンを用いること以外は実施例13と同様に行い、表4の結果を得た。

5 比較例9

重量平均分子量が7,000のノボラック樹脂100重量部に対し、2,3,4-トリヒドロキシ-4-ベンゾフェノンの1,2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物を10重量部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、調整した感光性樹脂組成物を用いること以外は実施例13と同様に行い、表4の結果を得た。

表 4

| | 残膜率 (%) | 感度 | パターン形状 | 備考 |
|-------|---------|-----------------------|--------|----------|
| 実施例13 | >98 | 250mJ/cm ² | 良好 | 矩形 |
| 実施例14 | >98 | 250mJ/cm ² | 良好 | 矩形(やや樽型) |
| 比較例9 | >95 | 開口せず | 開口せず | |

本発明の上記各実施例で得られたレジストパターンは、厚膜パターン形成用、金パンプ形成用の何れの場合もスカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。そして上記各表から、本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、いずれも残膜率および感度の両者とも優れていることが分かる。

また酸発生剤(PAG)を用いた場合には、従来から使用されてきた感光剤[2,3,4-トリヒドロキシ-4-ベンゾフェノンの1,2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-4-スルホン酸エステル化合物]を

用いた場合より更に高感度、高解像の感光性樹脂組成物が得られることも表 1 から分かる。これは従来の感光剤が露光波長の光を吸収するため、厚膜の場合に基板近辺の感光性を失っているのに対し、PAGによる化学増幅のシステムは光を吸収する酸発生剤が少量ですむために厚膜のリソグラフィにおいてもパターン形成が可能であり、且つ形状も良好となることによるものと考えられる。また、表 2 から 100 μm 以上の膜厚での露光、現像においては、PAGを用いた組成でのパターンニングは非常に困難であることが分かる。これはPAGが露光波長の光を吸収するため、基板近辺では露光された光のエネルギーが失活し感光剤が反応せずアルカリ溶解性にならないためと考えられる。この現象は膜厚 40 μm を超えたあたりから確認される。

耐熱性の評価

本発明の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物により得られたレジストパターンの耐熱性について更に評価を行った。

実施例 15

実施例 1 で得られたレジストパターンを 90℃で 1 分間ホットプレートにて加熱処理し、加熱処理の前後でレジストパターンの形状を比較したが、特に変化は見られず、何れも矩形のパターンであった。

比較例 10

重量平均分子量が 30,000 のメタクリル酸、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレートの三元共重合体を用いないこと以外は実施例 1 と同様の感光性樹脂組成物を調整し、実施例 1 と同様にしてレジストパターンを得た。残膜率は 98% 以上で、パターン形状は矩形で良好であった。ここで得られたレジストパターンを実施例 15 と同様に加熱処理を行ったところ、パターンの垂れが観察された。

上記実施例 15 および比較例 10 の結果から、本発明の感光性樹脂組

成物は、耐熱性に優れていることも分かる。

発明の効果

5 以上述べたように、本発明により、5 μ m以上の膜厚での厚膜用或いは金バンプ形成用超厚膜レジストパターンの高解像性および高感度化を両立させることが実用上可能であり、更に塗布性およびレジストパターンの線幅均一性、耐熱性に優れ、且つ良好なパターンを形成することができる化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。

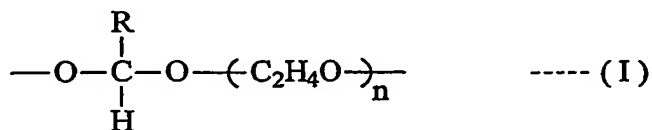
請 求 の 範 囲

1. (A) アルカリ可溶性ノボラック樹脂、(B) アルカリ可溶性アクリル系樹脂、(C) アセタール化合物および(D) 酸発生剤を含有すること
5 を特徴とする化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

2. 前記アクリル系樹脂が(メタ)アクリル酸由来の構成単位とアルキルメタクリレート由来の構成単位と必要に応じスチレン由来の構成単位とを含んでいることを特徴とする請求の範囲第1項記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

10 3. 前記アクリル系樹脂がヒドロキシアルキルメタクリレート由来の構成単位とアルキルメタクリレート由来の構成単位と必要に応じスチレン由来の構成単位とを含んでいることを特徴とする請求の範囲第1項記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

15 4. アセタール化合物が、下記一般式(I)で表される構成単位を有することを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。



(式中、Rは炭素数1～20の飽和アルキル基を表し、nは1～10の整数を表す。)

20 5. 前記成分(A):(B):(C):(D)が、重量比で100:2～200:1～50:0.05～10であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

6. 膜厚を5 μm以上で使用することを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

7. 半導体実装技術の金バンプ製造工程におけるシアン、もしくは非シアン電解金メッキ工程で用いられることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

5 8. 銅、ニッケルまたは半田メッキ工程で用いられることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

10 9. 請求の範囲第7項のメッキ工程および請求の範囲第8項のメッキ工程が連続で行われるメッキ工程で用いられることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/13233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/004-7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-------------|---|-----------------------|
| X Y A | US 4247611 A (Hoechst AG.), 27 January, 1981 (27.01.81), Full text & JP 53-133429 A | 1, 5-9 2, 3 4 |
| X Y A | US 4678737 A (Hoechst AG.), 07 July, 1987 (07.07.87), Full text & JP 60-205444 A | 1, 5-9 2, 3 4 |
| Y A | JP 11-95435 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 April, 1999 (09.04.99), Full text (Family: none) | 1, 5-9 2-4 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 January, 2004 (14.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | EP 520654 A1 (HOECHST CELANESE CORP.), 30 December, 1992 (30.12.92), Full text & JP 6-43650 A | 1-9 |
| A | JP 2002-229190 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Full text & US 2003/0039916 A | 1-9 |
| A | JP 2001-312060 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 09 November, 2001 (09.11.01), Full text (Family: none) | 7-9 |
| A | JP 2001-281863 A (JSR Corp.), 10 October, 2001 (10.10.01), Full text (Family: none) | 7-9 |
| A | JP 2002-6503 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 January, 2002 (09.01.02), Full text & US 2001/0044066 A1 | 7-9 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/039

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F 7/004- 7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|-------------------|
| X Y A | US 4 247 611 A (Hoechst Aktiengesellschaft) 198 1. 01. 27, 全文 & JP 53-133429 A | 1,5-9 2,3 4 |
| X Y A | US 4 678 737 A (Hoechst Aktiengesellschaft) 198 7. 07. 07, 全文 & JP 60-205444 A | 1,5-9 2,3 4 |
| Y A | JP 11-95435 A (富士写真フイルム株式会社) 199 9. 04, 09, 全文 (ファミリーなし) | 1,5-9 2-4 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 01. 2004

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | EP 520654 A1 (HOECHST CELANESE CORPORATION) 19 92. 12. 30, 全文& JP 6-43650 A | 1-9 |
| A | JP 2002-229190 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 08. 14, 全文& US 2003/0039916 A | 1-9 |
| A | JP 2001-312060 A (東京応化工業株式会社) 20 01. 11. 09, 全文 (ファミリーなし) | 7-9 |
| A | JP 2001-281863 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 10. 10, 全文 (ファミリーなし) | 7-9 |
| A | JP 2002-6503 A (信越化学工業株式会社) 200 2. 01. 09, 全文 & US 2001/0044066 A1 | 7-9 |